

Химия

Научная статья

УДК 544.252.2:544.18:544.164

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)
И ИХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРАМИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Ксения Андреевна Романова*, Юрий Геннадьевич Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 14.09.2022

Одобрена 12.10.2022

Принята 17.10.2022

Ключевые слова:

комплексы европия,
жидкие кристаллы,
квантово-химическое
моделирование,
анизометрия,
возбужденные состояния

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты квантово-химического моделирования молекулярного строения и возбужденных состояний некоторых мезогенных комплексов европия(III) (Eu(III)) и жидкокристаллических (ЖК) (co)полимеров, составляющих компонентов актуальных композитов гибридной структуры с уникальными оптическими и магнитными свойствами для оптоэлектронных устройств. Изучена взаимосвязь между геометрическими параметрами, ЖК свойствами и эффективностью люминесценции мезогенных комплексов Eu(III) с β-дикетонами и основаниями Льюиса. По рассчитанным величинам низших синглетных и триплетных возбужденных состояний определены каналы меж- и внутримолекулярного переноса энергии между возбужденными уровнями полимеров, лигандов и иона Eu(III). Результаты квантово-химического моделирования позволили подобрать компоненты для синтеза и создания эффективных материалов для оптоэлектроники.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.6

Для цитирования:

Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Эффективность люминесценции мезогенных комплексов европия(III) и их композитов с полимерами по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 6–15.

*Адрес для переписки: ksenuya@mail.ru

© Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г., 2022

Chemistry

Original Article

LUMINESCENCE EFFICIENCY OF MESOGENIC EUROPIUM(III) COMPLEXES AND THEIR COMPOSITES WITH POLYMERS ACCORDING TO QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION

Kseniya A. Romanova*, Yuriy G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 14 September 2022

Approved 12 October 2022

Accepted 17 October 2022

Key words:

europium complexes,
liquid crystals,
quantum-chemical simulation,
anisometry,
excited states

The results of quantum-chemical simulation of the molecular structure and excited states of some mesogenic europium(III) (Eu(III)) complexes and liquid-crystalline (LC) (co)polymers are provided. These objects represent the components of currently relevant composites with a hybrid structure, unique optical and magnetic properties for optoelectronic devices. The relationships between the geometric parameters, LC properties, and luminescence efficiency of the mesogenic Eu(III) complexes with β -diketones and Lewis bases have been studied. The calculated values of the lowest singlet and triplet excited states were used to determine the channels of inter- and intramolecular energy transfer between the excited levels of polymers and Eu(III) complexes. The data of quantum-chemical simulation allowed to select components for the subsequent synthesis and creation of effective optoelectronic materials.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.6

For citation:

Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G. Luminescence efficiency of mesogenic europium(III) complexes and their composites with polymers according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (4), 6–15 (in Russ.).

*Corresponding author: ksenuya@mail.ru

© Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G., 2022

Введение

Комплексы лантаноидов(III) (Ln(III)) с органическими лигандами имеют большую практическую значимость в качестве флуоресцентных зондов, в магнитно-резонансной томографии, лазерах, светоизлучающих диодах и других устройствах оптоэлектроники. Однако малая термическая стабильность, низкая механическая прочность и сложность обработки являются основными недостатками, препятствующими более широкому практическому применению данных веществ. Для решения данных проблем был предложен ряд подходов с включением комплексов Ln(III) в инертные матрицы, такие как полимеры, золь-гель стекла, жидкокристаллические (ЖК) и органо-неорганические гибридные материалы [1]. Среди данных матриц ЖК-материалы имеют ряд преимуществ, определяемых не только анизотропией их свойств, но легкостью обработки, термической стабильностью. Наличие ЖК-структуры позволяет настраивать люминесценцию и поляризацию за счет упорядоченного расположения люминесцентных групп, а люминесценция материалов позволяет значительно повысить производительность устройств и дисплеев.

ЖК-полимеры обладают не только характерными для полимеров прочностью и эластичностью, но и склонностью к образованию мезофаз и самопроизвольному упорядочению при определенных температурах или концентрациях, а также важнейшими оптическими свойствами [2, 3]. Их совместное применение с термостабильными мезогенными комплексами (Ln(III)) является путем к созданию перспективных многофункциональных материалов для оптоэлектроники и фотоники. Не менее важную роль при этом играет возможность легкой ориентации подобных соединений Ln(III) под действием слабых внешних магнитных и электрических полей, особенности их оптического поведения, узкие полосы излучения в видимой области, значительные стоксовые сдвиги и времена жизни возбужденных состояний, интенсивность люминесценции [4–6]. Присутствие иона Ln(III) обеспечивает комплексам повышенную анизотропию магнитной восприимчивости, эффективные люминесцентные свойства и высокую оптическую чувствительность функциональных материалов на их основе.

Изменение природы центрального иона, лигандного окружения и, как следствие, координаци-

онных полиэдров в комплексах Ln(III) позволяет управлять оптическими характеристиками получаемых материалов. Применение ЖК-полимеров позволяет снизить влияние концентрационного тушения излучения ионов Ln(III) и повысить эффективность их люминесценции за счет локализации и организации молекул. Смеси полимеров с мезогенными комплексами Ln(III) также демонстрируют повышенную эффективность люминесценции за счет увеличения концентрации излучающих ионов и предотвращения их самотушения [7, 8].

В комплексах Ln(III) центральный ион получает энергию возбуждения через окружающие его лиганды по так называемому «эффекту антенны». Лиганды поглощают свет в ультрафиолетовой области и передают энергию со своих возбужденных уровней на резонансные уровни иона Ln(III) . Поэтому одним из основных критериев создания оптоэлектронных материалов является эффективность внутримолекулярного переноса энергии, которая зависит от взаимного расположения возбужденных уровней лигандного окружения и иона Ln(III) . Полимеры также могут усиливать возбуждение лигандов за счет межмолекулярного переноса энергии.

Для предсказания физико-химических свойств мезогенных комплексов Ln(III) до момента их синтеза, для объяснения экспериментальных эффектов и выбора подходящих компонентов для оптоэлектронных устройств успешно применяют квантово-химические методы [9–11]. В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования эффективности совместного применения некоторых мезогенных комплексов Eu(III) , ЖК-полимеров и сополимеров [1–3] для создания оптоэлектронных материалов.

Методика моделирования

Оптимизация геометрии мезогенных комплексов Eu(III) и мономерных звеньев исследуемых полимеров проводилась методом DFT в программе *Priroda 06* [12, 13] с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [14] и релятивистских базисных наборов *rL11* для Eu(III) и *rL1* для остальных атомов (аналоги базисных наборов Даннинга *cc-pVDZ* и *cc-pCVDZ*) [15]. Расчеты в газовой фазе проводились для изолированных молекул без учета симметрии.

Анализ координационных полиэдров комплексов Eu(III) осуществлялся в программе *SHAPE* [16–18]. Расчеты значений низших синглетных и триплетных возбужденных состояний комплексов и полимеров были выполнены методом TDDFT с использованием функционала PBE0 в программе *Firefly v. 8.2.0* [19, 20]. Для иона Eu(III) был применен скалярный квазирелятивистский *4f-in-core* псевдопотенциал *ECP52MWB* с соответствующим базисным набором [21, 22], для остальных атомов – 6-31G(d, p). Экспериментальные значения триплетных возбужденных уровней для соединений Eu(III) были определены по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния(III) с соответствующими лигандами, для которых характерна четкая полоса фосфоресценции лигандов [4, 23].

Результаты и их обсуждение

Координационные полиэдры изученных комплексов Eu(III) (рис. 1) включают ион Eu(III) и

8 атомов из его первой координационной сферы – шесть атомов кислорода β-дикетонов (CPDK_{5-Th}, DK₁₂₋₁₆) и два атома азота основания Льюиса (*Phen*, Вру₁₇₋₁₇). В качестве стартовой геометрии полиэдров для запуска процесса оптимизации были использованы геометрии из Кембриджской базы структурных данных [24], содержащей результаты рентгеноструктурного анализа для аналогичных комплексов с более простым лигандным окружением [25–27]. Далее лиганды в модельных соединениях были заменены на замещенные β-дикетоны и основания Льюиса с алкильными заместителями, придающими изучаемым комплексам ЖК- свойства. Согласно предыдущим работам [7, 9, 10], для расчета были выбраны наиболее энергетически выгодные изомеры с перекрестным расположением заместителей в β-дикетонах, при котором отсутствуют стерические затруднения, вызванные заместителями.

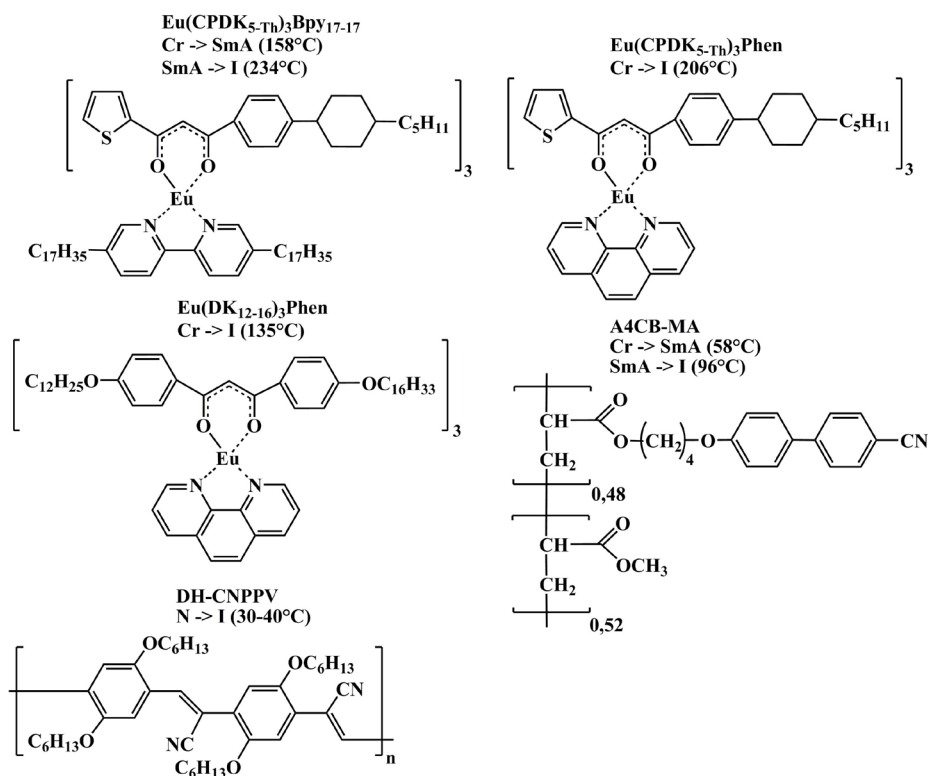


Рис. 1. Структурные формулы изученных комплексов Eu(III) и ЖК-(co)полимеров с температурами фазовых переходов (Cr – кристаллическое состояние, SmA и N – смектическая A и нематическая мезофазы, I – изотропная жидкость)

Fig. 1. Chemical structures of the studied Eu(III) complexes and LC (co)polymers as well as their phase transition temperatures (Cr – crystal, SmA and N – smectic A and nematic mesophases, I – isotropic solution)

Координационные полиэдры комплексов Eu(III) с β -дикетоном CPDK_{5-Th} представляют собой слегка искаженную квадратную антипризму, у комплекса с DK₁₂₋₁₆ – додекаэдр, что может быть вызвано наличием длинных алкильных заместителей в трех β -дикетонах DK₁₂₋₁₆. Геометрические параметры полученных в результате оптимизации молекул мезогенных комплексов Eu(III) (рис. 2, табл. 1) сопоставимы с величинами у модельных соединений [25–27] и полученными ранее результатами для мезогенных комплексов Eu(III) схожего

строения [8, 9, 28]. Длины связей Eu–N находятся в диапазоне 2,51–2,70 Å, тогда как для модельных комплексов составляют 2,58–2,64 Å. Средняя длина связи Eu–O варьируется в пределах 2,42–2,52 Å в сравнении с 2,35–2,36 Å для модельных соединений. Средние рассчитанные величины углов совпадают с экспериментальными в пределах пяти градусов. Более значительное различие по сравнению с модельными соединениями наблюдается в значениях углов OEuO, что вызвано наличием объемных заместителей в β -дикетонах.

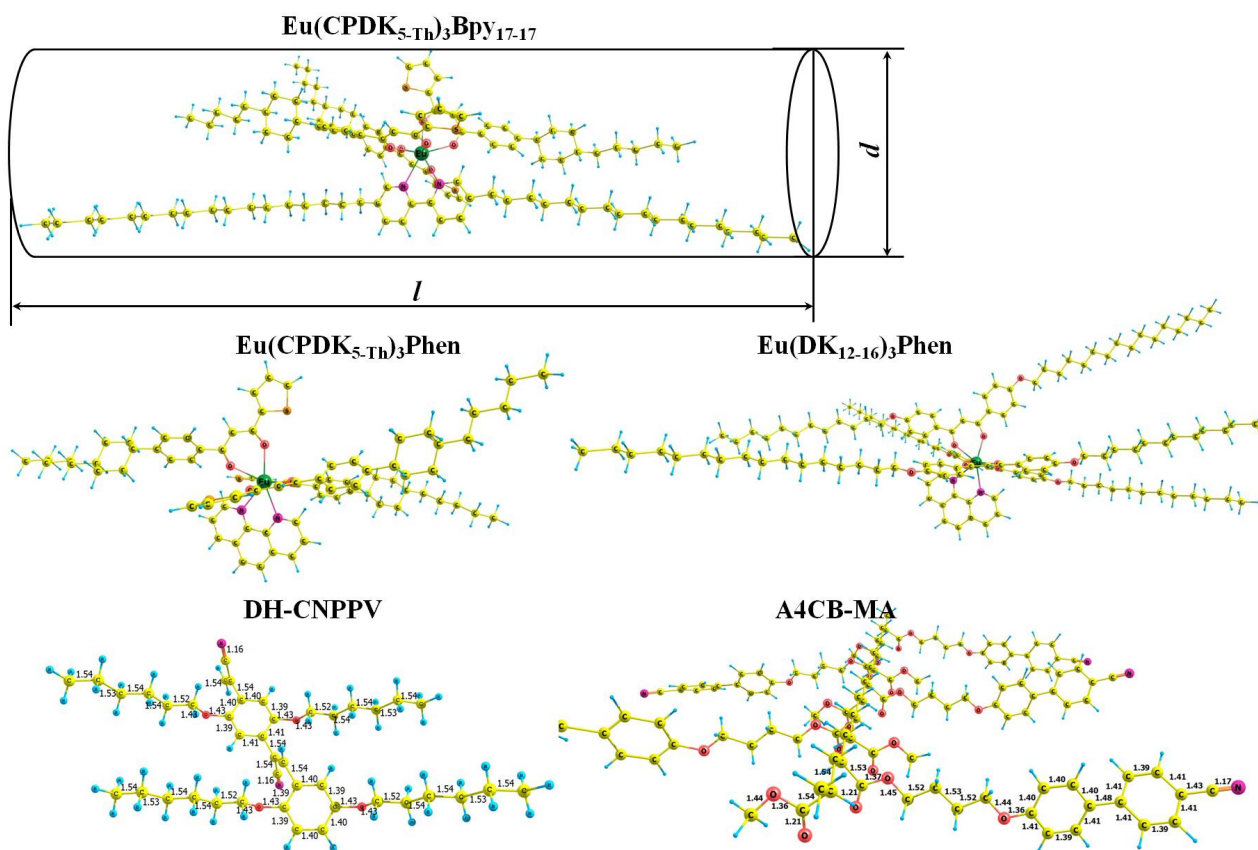


Рис. 2. Оптимизированные геометрии изученных комплексов Eu(III) и мономерных молекул полимеров

Fig. 2. Optimized structures of the studied Eu(III) complexes and monomer units of polymers

По результатам квантово-химического моделирования равновесной геометрии мезогенных комплексов Ln(III) можно определить значения анизотропии их геометрии и предсказать наличие у них ЖК-свойств до проведения синтеза. Параметр анизотропии определяется через отношение длины молекулы (l) к диаметру (d) ее фигуры вра-

щения относительно длинной оси (l/d) (рис. 2). Максимальное значение данного параметра для ЖК-комплексов Eu(III) с замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса составляет 3,5. Минимальная величина может достигать 2,5 [7, 9, 10, 28]. У изученных в данной работе комплексов Eu(III) с одинаковыми заместителями

в β -дикетоне величины анизотропии геометрии составляют 2,58 и 2,40 для $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5\text{-Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5\text{-Th}})_3\text{Phen}$ (табл. 1), соответственно. Согласно экспериментальным исследованиям схожих мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ [4, 7, 9], ЖК-свойства проявляют в основном комплексы либо с Bpy_{17-17} , либо с β -дикетонами, имеющими длинные алкильные заместители. В исследованных комплексах (рис. 2) наибольший вклад в параметр

анизотропии вносит основание Льюиса Bpy_{17-17} . Поэтому комплексы $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5\text{-Th}})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen}$ не проявляют ЖК-свойств, так как их значения l/d ниже порогового 2,5. Наличие длинных алкильных заместителей в β -дикетоне DK_{12-16} у $\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen}$ увеличивает одновременно не только длину, но и ширину молекулы, что приводит к наименьшей величине анизотропии геометрии среди рассмотренных соединений – 1,45.

Таблица 1. Некоторые структурные параметры (усредненные длины связей в Å, углы в градусах) изученных и модельных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$, вертикальные энергии (ΔE) низших возбужденных состояний (со)полимеров и комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ при локализации триплетного возбужденного состояния на отдельных лигандах

Table 1. Some structural parameters (averaged bond lengths in Å, angles in degrees) of the studied and model $\text{Eu}(\text{III})$ complexes, vertical energies (ΔE) of the lowest excited states of (co)polymers and $\text{Eu}(\text{III})$ complexes upon localization of the triplet excited state on individual ligands

Комплекс	Eu–O	C–O	Eu–N	OEuO ¹	NEuN	NEuO ²	l	d	l/d	ΔE , эВ	
										Рассч. ⁵	Эксп. ⁶
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{5\text{-Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$	2,42	1,28	2,51	62,5	65,6	71,8	50,67	19,67	2,58	3,42; 2,18 3,68; 2,80	2,26 [4] 2,87 [23]
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{5\text{-Th}})_3\text{Phen}$	2,52	1,26	2,70	64,8	60,8	72,1	35,60	14,85	2,40	3,17; 2,20 3,49; 2,60	2,26 [4] 2,68 [23]
$\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen}$	2,51	1,30	2,69	67,2	60,9	74,7	49,43	34,06	1,45	3,39; 2,31 3,55; 2,61	2,37 [4] 2,68 [23]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bpy}$ [23] ³	2,35	1,26	2,58	72,1	62,1	73,8	–	–	–	–	–
$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ [24]	2,36	1,27	2,59	71,8	67,1	67,6	–	–	–	–	–
$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ [25] ⁴	2,35	1,26	2,64	71,4	61,9	70,0	–	–	–	–	–
A4CB-MA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4,40; 3,42	4,42 [2]
DH-CNPPV	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3,71; 2,79	3,76 [3]

Примечание: ¹OEuO – усредненное значение углов между ионом $\text{Eu}(\text{III})$ и атомами O в одном β -дикетоне; ²NEuO – усредненное значение углов между атомами N, $\text{Eu}(\text{III})$ и ближайшим атомом O; ³TTA – 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион, Bpy – 2,2'-бипиридин; ⁴DBM – 1,3-дифенилпропан-1,3-дион; ⁵последовательно приведены рассчитанные величины низших синглетных и триплетных возбужденных состояний, для комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ в первой строке при локализации возбуждения на β -дикетоне, во второй строке – на основании Льюиса; ⁶представлены экспериментальные значения триплетных уровней для комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и синглетных – для полимеров

Эффективность излучения функциональных материалов на основе комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ в основном определяется внутримолекулярным переносом энергии между возбужденными уровнями лигандов и $\text{Ln}(\text{III})$, а также межмолекулярным переносом между возбужденными уровнями лигандного окружения $\text{Ln}(\text{III})$ и полимерной матрицы [7]. Оптимизированные геометрии мономерных звеньев рассмотренных полимеров и сополимеров (рис. 2) использовались для построения цепей с тремя и пятью звеньями, которые также были оптимизированы и применены для моделирования возбужденных состояний с гораздо более высокими вычислительными затратами. Полученные значения от-

личались от результатов расчетов одного мономерного звена не более чем на 0,3 эВ. В таблице 1 приведены рассчитанные значения низших синглетных (S_1) и триплетных (T_1) возбужденных состояний рассмотренных ЖК-полимеров и мезогенных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ при локализации триплетного возбуждения на отдельных лигандах. Полученные в результате расчета значения возбужденных состояний хорошо согласуются с экспериментальными данными. Особенности внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения в системах « $\text{Eu}(\text{CPDK}_{5\text{-Th}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ – A4CB-MA» и « $\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3\text{Phen}$ – DH-CNPPV» представлены на рис. 3.

Поскольку внутренняя $4f$ -оболочка иона Eu(III) экранирована внешними $5s$ и $5p$, а также слабо взаимодействует с лигандами, возбужденные уровни мультиплета 5D_J ($J = 0 \div 4$) Eu(III) были заимствованы из экспериментальных данных [29].

В случае локализации возбуждения на Bpy_{17-17} (рис. 3, а) происходит внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня лиганда (2,80 эВ) на подуровень 5D_2 (2,667 эВ) мультиплета иона Eu(III) . С триплетных состояний, локализованных на лиганде Phен (2,61 эВ), энергия возбуждения переходит на мультиплет 5D_1 (2,359 эВ) Eu(III)

(рис. 3, б). Согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям [4–7, 9, 23], наибольшая эффективность излучения обычно наблюдается для комплексов Eu(III) , у которых в передаче энергии участвует уровень 5D_1 , расположенный выше излучающего 5D_0 (2,141 эВ). Таким образом, комплексы с Phен соответствуют данному экспериментальному правилу. Также следует отметить более жесткую геометрию лиганда Phен по сравнению с Bpy_{17-17} , что способствует усилению эффективности излучения комплексов за счет минимизации вклада безызлучательной дезактивации.

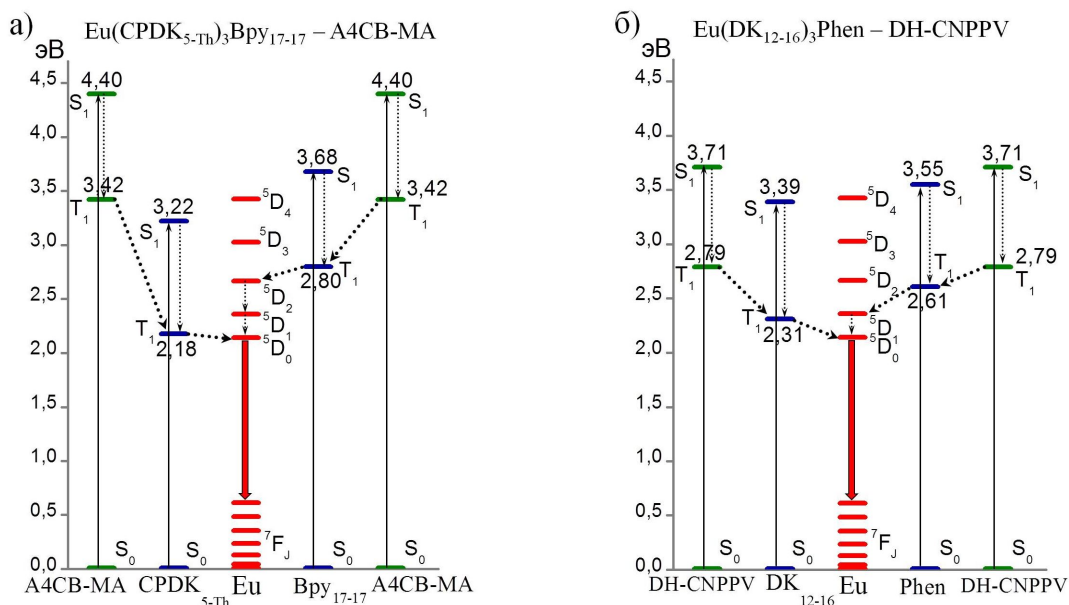


Рис. 3. Рассчитанные положения низших триплетных и синглетных возбужденных уровней в полимерах и комплексах Eu(III) относительно экспериментальных 5D_J мультиплетов иона Eu(III)

Fig. 3. Calculated values of the lowest triplet and singlet excited states of polymers and Eu(III) complexes relatively to the experimental 5D_J multiplets of the Eu(III) ion

Триплетный уровень β -дикетона DK_{12-16} (2,31 эВ) расположен слишком близко к мультиплету 5D_1 и может частично передавать энергию на подуровень 5D_0 (рис. 3, б). Наличие данного канала передачи энергии, большая энергетическая щель между уровнем триплета лиганда и 5D_0 (по сравнению с $\text{CPDK}_{5\text{-Th}}$) и близость 5D_1 может привести к потере энергии за счет обратного переноса, дезактивации молекулы за счет фосфоресценции лигандов и к уменьшению эффективности люминесценции Eu(III) .

Согласно рис. 3, рассмотренные в данной работе полимеры могут повышать эффективность излучения мезогенных комплексов Eu(III) , поскольку их возбужденные состояния имеют более высокую энергию, чем возбужденные состояния лигандов. Также для создания оптических материалов может быть полезен рассмотренный в предыдущей работе [11] полимер СВ-4АА, положение триплетного уровня которого (2,43 эВ) может участвовать в межмолекулярном переносе энергии на возбужденные уровни β -дикетонов.

Однако в случае СВ-4АА не следует ожидать переноса энергии возбуждения на уровни оснований Льюиса Вру₁₇₋₁₇ и Phen, в отличие от рассмотренных в данной работе полимера и сополимера. Наиболее эффективного межмолекулярного переноса энергии между возбужденными уровнями полимерной матрицы и лигандного окружения комплексов следует ожидать в парах «Eu(CPDK_{5-Th})₃Вру₁₇₋₁₇ – А4СВ-МА», «Eu(CPDK_{5-Th})₃Phen – DH-CNPPV» и «Eu(DK₁₂₋₁₆)₃Phen – DH-CNPPV». В данных системах положения триплетных уровней (со)полимеров уменьшают обратный перенос энергии, вклад процесса флуоресценции и приводят к более высокой эффективности излучения иона Eu(III).

Выводы

Квантово-химическое моделирование некоторых мезогенных комплексов Eu(III) с замещенными β-дикетонами (CPDK_{5-Th}, DK₁₂₋₁₆) и основаниями Льюиса (Вру₁₇₋₁₇, Phen) позволило установить взаимосвязь между их молекулярной структурой, анизотропией геометрии, ЖК-свойствами и эффективностью люминесценции. Установлено, что наибольший вклад в параметр анизотропии молекулы вносят длинные алкильные заместители в Вру₁₇₋₁₇, поэтому комплекс с Вру₁₇₋₁₇ имеет наибольшую величину параметра анизотропии – 2,58. Для комплексов с Phen данный показатель оказался ниже порогового значения 2,5, определяющего проявление ЖК-свойств у мезогенных комплексов Eu(III) со схожим лигандным окружением. Замена лиганда Вру₁₇₋₁₇ в комплексах Eu(III) на Phen уменьшает длину молекулы, анизотропию геометрии и приводит к отсутствию ЖК-свойств.

Рассчитанные значения низших триплетных возбужденных состояний в комплексах Eu(III) хорошо согласуются с экспериментальными данными и характеризуются локализацией возбуждения на отдельных лигандах. На основании расчета энергий возбужденных состояний были определены основные каналы внутримолекулярного переноса энергии в комплексах Eu(III) и произведена оценка эффективности их люминесценции. Квантово-химические расчеты возбужденных уровней некоторых ЖК-(со)полимеров позволили изучить вероятность межмолекулярного переноса энергии в оптоэлектронных материалах на основе рассмотренных комплексов Eu(III). Было установлено, что полимеры могут повышать эффективность излуче-

ния исследуемых комплексов Eu(III) за счет межмолекулярного переноса энергии возбуждения на уровни лигандов. В зависимости от лигандного окружения комплексов Eu(III) были подобраны полимеры для создания оптоэлектронных материалов, позволяющие стабилизировать свойства комплексов, обеспечить равномерное распределение молекул комплексов в полимерной матрице, предотвратить концентрационное тушение их излучения, улучшить механические и оптические свойства функциональных материалов на их основе.

Благодарности: Квантово-химические расчеты и исследования были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН», а также оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Acknowledgments: Quantum-chemical calculations and studies were carried out using the MVS-10P and MVS-100K supercomputers of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences, as well as the equipment of the Nanomaterials and Nanotechnologies Shared Use Center of the Kazan National Research Technological University.

Список источников / References

1. Zhao W.-Z., Cong Y.-H., Zhang B.-Y., Zhang T.-H. Luminescent lanthanide-containing chiral liquid crystalline polymers in the side chain. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1762–1772. DOI: 10.1080/02678292.2014.950354.
2. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. Preliminary communication Induction of the smectic phase in comb-shaped liquid crystalline ionogenic copolymers by hydrogen bond formation. *Liq. Cryst.*, 1997, **23** (3), 447–451. DOI: 10.1080/026782997208370.
3. Chen S.H., Su C.H., Su A.C., Chen S.A. Molecular aggregation and luminescence behavior of bulk poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-8,7'-dicyano-di-p-phenylenevinylene). *Phys. Chem. B*, 2004, **108** (26), 8855–8861. DOI: 10.1021/jp0488923.
4. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β-diketone complex. *Opt. Mater.*, 2014, **37**, 593–597. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.07.027.

5. Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *Phys. Chem. A*, 2014, **118** (47), 11244–11252. DOI: 10.1021/jp509492e.
6. Romanova K.A., Datskevich N.P., Taidakov I.V., Vitukhnovskii A.G., Galyametdinov Y.G. Luminescent characteristics of some mesogenic tris(β -diketonate) europium(III) complexes with Lewis bases. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, **87** (12), 2108–2111. DOI: 10.1134/S0036024413120200.
7. Knyazev A.A., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Luminescence and energy transfer in poly(N-vinylcarbazole) blends doped by a highly anisometric Eu(III) complex. *Coord. Chem.*, 2016, **69** (9), 1473–1483. DOI: 10.1080/00958972.2016.1185781.
8. Bünzli J.-C.G. Rising stars in science and technology: luminescent lanthanide materials. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017** (44), 5058–5063. DOI: 10.1002/ejic.201701201.
9. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 80–89. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical simulation of structure and photophysical properties of some lanthanide-containing metallomesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 80–89. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80].
10. Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. Ab initio molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases. *Int. J. Quantum Chem.*, 2020, **121** (7), e26569. DOI: 10.1002/qua.26569.
11. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химическое моделирование оптических функциональных материалов на основе полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS и жидкокристаллических полимеров // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2020. Т. 20, № 2. С. 76–84. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Quantum-chemical simulation of optical functional materials based on semiconducting quantum dots CdSe/CdS and liquid-crystalline polymers. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2020, **20** (2), 76–84. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.76].
12. Laikov D.N. PRIRODA. Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
13. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
15. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
16. Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. *SHAPE program* for the stereochemical analysis of molecule fragments by means of continuous shape measures and associated tools. University of Barcelona, Spain, 2013.
17. Pinsky M., Avnir D. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra. *Inorg. Chem.*, 1998, **37** (21), 5575–5582. DOI: 10.1021/ic9804925.
18. Casanova D., Cirera J., Llunell M., Alemany P., Avnir D., Alvarez S. Minimal distortion pathways in polyhedral rearrangements. *Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (6), 1755–1763. DOI: 10.1021/ja036479n.
19. Granovsky A.A. *Computational chemistry program Firefly* version 8. Available at: [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
20. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Comput. Chem.*, 1993, **14** (11), 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
21. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theoretica Chimica Acta*, 1989, **75**, 173–194. DOI: 10.1007/BF00528565.
22. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theoretica Chimica Acta*, 1993, **85**, 441–450. DOI: 10.1007/BF0112983.
23. Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Simas A.M., de Sá G.F. Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *Phys. Chem. A*, 2006, **110** (7), 2510–2516. DOI: 10.1021/jp056180m.
24. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica B*, 2016, **72**, 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
25. Chen X.-F., Zhu X.-H., Xu Y.-H., Raj S.S.S., Ozturk S., Fun H.-K., Ma J., You X.-Z. Triboluminescence and crystal structures of non-ionic europium complexes. *Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2919–2922. DOI: 10.1039/A904411F.

26. Hu M.-L., Huang Z.-Y., Cheng Y.-Q., Wang S., Lin J.-J., Hu Y., Xu D.-J., Xu Y.-Z. Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex [Eu(III)(TTA)₃(phen)]. *Chinese J. Chem.*, 1999, **17** (6), 637–643. DOI: 10.1002/cjoc.19990170611.
27. Yu J., He X.-Q., Zhou Z.-Y., Liu L., Jiegou H. Crystal structure of tris(dibenzoylmethane)(o-phenanthroline) europium acetone solvate [eu(dbm)₃phen]ch₃och₃. *Chinese J. Struct. Chem.*, 1989, **8** (3), 187–191.
28. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 1. С. 16–26. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Peculiarities of coordination polyhedra and liquid crystalline properties of lanthanide(III) complexes according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 16–26. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.16].
29. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺. *Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4424–4442. DOI: 10.1063/1.1669893.
- Вклад авторов:**
Авторы сделали эквивалентный вклад в эту статью.
Contribution of the authors:
The authors contributed equally to this article.
- Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**
The authors declare no conflicts of interests.
- Романова К. А. – <https://orcid.org/0000-0002-7654-3779>
Галяметдинов Ю. Г. – <https://orcid.org/0000-0002-9128-0700>
- Поступила 14.09.2022, одобрена 11.10.2022, принята 16.10.2022
Received 14.09.2022, approved 11.10.2022, accepted 16.10.2022